

# PPS 수지의 특성과 합성법

박 헌 진 · 차 일 훈

## 1. PPS 수지의 특징

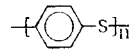


그림 1. PPS수지 구조식.

산업의 발전과 더불어 engineering plastics (EP)은 여러 분야에서 금속을 대체하여 왔다. 특히 경량성, 용이한 coloring, 우수한 가공성, 저렴한 가격등의 장점뿐 아니라 금속과 견줄 수 있는 뛰어난 물성 즉 내열성, 강도, 전기적 특성등에 의해 꾸준히 용도 확대가 계속되고 있다. 최근에는 적용분야 및 사용량이 많고, 가격이 저렴한 기존 범용 EP수지(예, nylon, acetal, PC, PBT, 변성 PPE 등) 뿐만 아니라 내열성 및 기계적 물성이 월등히 우수한 고성능 특수 EP수지의 사용량이 산업전반에서 증가하는 추세에 있다. 이러한 고성능 특수 EP수지에는 polyphenylene sulfide (PPS), polysulfone (PSF), polyarylate (PAR), PES, PEEK, PEI, PAI, LCP 등 여러가지 고분자 소재가 있으나, 이 중 그 사용량 및 적용범위가 가장 넓은 것은 PPS수지이다. 일본의 경우 PPS수지의 사용량은 고성능 특수 EP수지 전체의 50% 이상을 차지하고 있다.

PPS 수지는 그림 1과 같이 방향족 고리와 황원소로 연결된 단순 구조의 고분자 물질로서 내열성, 내약품성, 난연성 등이 탁월하고, 기계적물성에 있어서도 고강도, 고강성을 지니고 있으며 내creep성, 내피로성이 우수한 대표적인 고성능 특수 EP수지이다.

### 1.1 내열성

PPS 수지의 일반적인 열전이온도는 용점( $T_m$ ) 277~285 °C, 결정화온도( $T_c$ ) 125~135 °C, 유리전이온도( $T_g$ ) 85~93 °C, 용융결정화온도( $T_{mc}$ ) 220~250 °C 범위에서 나타낸다. 초기 열분해온도는 질소 및 공기중에서 500 °C 이상이며, 공기중에서 700 °C에 이르러서야 완전히 분해되는 고내열성을 지니고 있다. 또한 장기내열성을 나타내는 연속사용온도는 220~240 °C이고, 열변

형온도(HDT)는 260 °C 이상이다.

### 1.2 내약품성

PPS 수지는 불소수지(PTFE)와 유사한 내약품성을 갖고 있으며, 수지 자체 구조에서 기인한 특성으로서 200 °C 이하에서는 용해시킬 수 있는 용매가 없고, 200 °C 이상에서도 클로로나프탈렌, 디페닐에테르(250 °C 이상)로 한정된다. PPS 수지의 내약품성은 SUNTRA



박헌진

1974~ 서울대학교 섬유공학과  
1978 (공학사)  
1979~ 서울대학교 대학원 화학공학과  
1981 (공학석사)  
1981~ 서울대학교 대학원 화학공학과  
1986 (공학박사)  
1990~ 캐나다 오타와대학 화학공학과  
1991 (Post-Doc)  
1987~ 선경인더스트리 중앙연구소  
현재 책임연구원



차일훈

1980~ 서울대학교 공업화학과  
1984 (공학사)  
1984~ 서울대학교 공업화학과  
1986 (공학석사)  
1986~ 선경인더스트리 중앙연구소  
현재 선임연구원

## The Properties and Synthesis of PPS

선경인더스트리 중앙연구소(Hern-Jin Park and Ilhoon Cha, Corporate R & D Center, Sunkyong Industries LTD., 600 Jungja-Dong, Changan-Gu, Suwon-Si, Kyungki-Do 440-745, Korea)

표 1. SUNTRA 1040(40% G/F)의 내약품성(용매내 강도유지율)

Chemicals	강도유지율(%)	
	24 hrs	3 months
85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	99
Gasoline	100	99
NMP	100	92
Butanol	100	92
30% NaOH	100	89
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94	89
MEK	100	100
Dioxane	99	96
Chloroform	81	77
Aniline	100	86
Toluene	100	70
37% HCl	71	34

1040(40% G/F)의 인장시험을 90 °C에서 3개월간 여러가지 용매에 침지상태로 유지시킨 후 측정된 강도유지율로 나타내었다(표 1).

### 1.3 난연성

PPS수지의 난연성은 수지 자체가 갖고 있는 고유특성으로서 별도 난연제를 첨가하지 않아도 UL 94 V-0 규격의 난연특성을 나타낸다. 또한 한계산소지수(LOI)도 44-53 으로서 용융하여 성형할 수 있는 수지중에서는 불소수지에 버금가는 수치를 나타낸다(표 2).

## 2. PPS 수지의 합성법

### 2.1 History

PPS수지는 1888년 Friedel-Crafts반응의 부산물로 처음 발견되었으며(1888년) A. D. Macallum등이 p-dichlorobenzene (DCB), 유황 및 sodium carbonate를 사용한 수지 용도로의 합성시도(1940년대), Dow Chemical사 R. W. Lenz의 p-halothiophenoxide 금속염을 자기 축합반응으로 상업화 시도(1950년대)를 거쳐, 미국 Phillips Petroleum사의 J. T. Edmonds와 H. W. Hill에 의해 DCB와 sodium sulfide를 극성용매 내에서 중합시키는 공업적 합성법이 확립되었다(1967년).



초기의 공업적 합성법으로 제조된 PPS 수지는 분자량 및 용융점도가 낮은 선형고분자 물질로 coating 용도로 전개하였으나, 그 후 산소중에서 가열, 가교시키는 curing 기술이 개발됨에 따라 분자량 및 용융점도를 높여서 성형재료로 사용하게 되었다. 이러한 가교형(cross-link type) PPS는 유리섬유나 무기첨가제 등과 함께

표 2. SUNTRA PPS수지(reinforced)의 난연성

Flammability TEST code	SUNTRA 1040 (40% Glass-filled)	SUNTRA 4030 (Glass/Mineral-filled)
ASTM D-635	Nonburning	Nonburning
L. O. I.	46.5	53
U L 94	V-0	V-0

compounding하여 사출성형 재료로 이용되어 타 수지에 비하여 내열성 및 기계적 특성 등이 우수한 재료로 평가되고 있으나, 충격강도가 낮고, coloring이 국한되며, 수지내 잔류하는 금속염 및 염소원소로 인하여 적용분야에 제한을 받고 있다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 중합조제를 사용하거나(Toray-Phillips법), 중합공정을 변형시켜(Kureha법) 고분자량의 직쇄형(linear type) PPS 수지가 개발되었다. 직쇄형 PPS 수지는 섬유, film 등의 압출성형 재료 및 일반사출 성형재료로도 폭 넓게 적용되기는 하나, 가교형 PPS의 개선 대상이었던 문제점은 해결된 반면 사출성형시 유동성의 저하, flash의 증가 등의 새로운 문제점도 발생하였다. 최근에는 이러한 문제를 개선하기 위하여 사출성형 용도로 사용하는 직쇄형 PPS의 경우에는 중합에 의하여 일정수준으로 중합도를 높이고, 이어서 기존 열가교 공정을 도입함으로써 일부 분자쇄를 가교결합시키는 2가교형 PPS 수지 생산으로 어느 정도 해결하고 있다.

PPS 수지의 공업적 합성법에서의 또 한가지의 단점은 반응 부산물인 소금이 PPS 수지생성량 이상 발생하므로 이를 다량의 물로 수세하는 공정이 필수적이고, 다량의 물로 수세하더라도 최종 제품에 1,000~2,000 ppm 정도 포함하는 문제점 때문에 고순도 재료를 요구하는 일부 전자산업 부품에 사용하는데 제한을 받고 있다. 이를 근본적으로 해결하기 위해서 sodium염을 포함하지 않는 원료를 사용하여 PPS를 제조하려는 새로운 합성방법이 시도되고 있다.

그 예로 일본 Waseda 대학의 Tsuchida 교수팀은 diphenyl disulfide 및 유도체를 산화중합 방법에 의하여 PPS 및 PPS 유도체를 합성하고자 하여 비교적 고중합도( $M_w$  28,000)의 PPS 유도체를 합성하는데 성공하였으나, 기존 합성법에 의해 제조된 수지와 같은 PPS 구조로만 이루어진 고분자의 합성에서는 분자량이 낮은 문제점을 갖고 있다. 최근에는 polysulfonium 유도체를 이용하여 분자량 20만 정도의 초고분자량 PPS를 합성하는데 성공하였으나, 원료 및 사용하는 화학물질의 제한으로 실용화에는 이르지 못하고 있다.

한편 Eastman Kodak사의 Fagerburg등의 연구팀은 p-diiodobenzene과 sulfur를 반응온도 250 °C에서 감압에 의해 축합반응의 부산물인 iodine을 제거하면서 중합체를 제조하는 합성법을 개발하고 있으나, 이 방법에 의

해 합성된 PPS의 경우 disulfide결합이 고분자 주쇄에 포함됨으로 인하여 기존 제품에 비하여 열적특성 및 공정특성이 저하되는 문제점을 갖고 있다.

이러한 신합성법들은 금속 불순물이 포함되어 있지 않다는 점에서는 관심의 대상이 되고 있으나, 현재 상황에서는 공업화되지 않은 제한된 원료를 사용한다는 문제점을 갖고 있거나, 중합반응 특성이 상이함에 따라 제조된 수지의 구조가 변화하여 최종제품에서의 물성이 기존 제품에 비하여 경쟁력이 떨어지는 등의 문제점으로 인하여 공업적 생산에는 더 많은 연구가 뒤따라야 할 것으로 보인다.

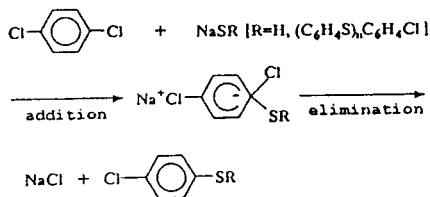
## 2.2 PPS 중합 반응 Mechanism

현재까지 발표된 PPS의 중합 반응 mechanism은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 첫째로는 초기(1962년)에 Lenz등이 sodium 4-chlorobenzenethiolate로부터 PPS를 합성하였으며 model compound 실험을 통하여 addition-elimination 반응 즉 SnAr(nucleophilic aromatic substitution) mechanism을 제안하였다(Scheme 1). 둘째로는 앞서 언급한 PPS 중합 반응의 현상학적 고려와 관련하여 1983-1985년 Koch와 Heitz는 one-electron-transfer에 의한 radical cation mechanism을 제안하였다(Scheme 2). 이 mechanism에 의하면 중합 반응중 SnAr mechanism의 addition과 elimination이 구분되는 "안정한" oligomeric intermediate가 존재하지 않으며 polymer chain이 radical cation intermediate에 의해 연속적으로 성장한다고 보았다. 이 radical cation mechanism은 낮은 전환율에서 고분자량의 PPS가 생성된다는 점, model compound 실험시 disulfide가 생성되었다는 점, 그리고 mass spectrum 분석에서 안정한 PPS oligomer가 관찰되었다는 점에 근거를 두었으며 무엇보다도 PPS 중합 반응의 중합시간과 생성되는 PPS의 분자량 간의 관계를 잘 설명하였다.

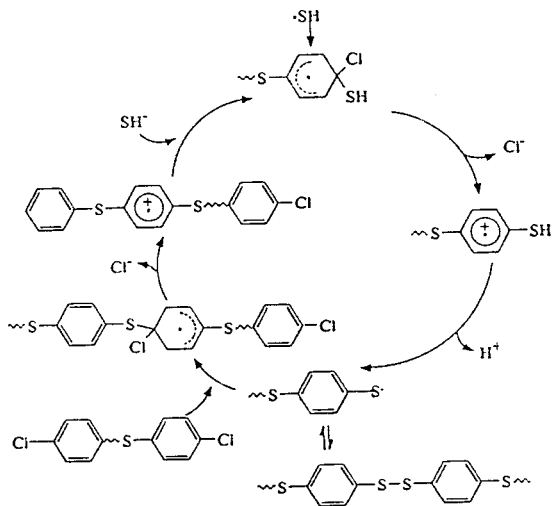
세번째로는 Bunnett에 의해 제안된  $S_{RN}1$  (unimolecular radical nucleophilic substitution) 반응을 Annenkova 등이 PPS의 중합 반응에 적용한 radical-anion mechanism을 들 수 있다(Scheme 3). 이  $S_{RN}1$  mechanism으로부터, DMSO 용매내에서 radical initiator로서 diazonium salt를 사용한 4-bromobenzenethiolate로부터 실온에서 PPS oligomer를 합성할 수 있었다. 그러나 고온 고압적인 PPS 합성에서 이러한  $S_{RN}1$  mechanism이 적용 가능한지는 아직 미결문제로 남아 있다(표 3).

이상의 PPS 중합 반응 mechanism을 보면, active growing center가 radical cation(Koch와 Heitz), radical anion(Annenkova) 및 anion(Lenz 등)으로 서로 다른 mechanism들이 제안되었음을 알 수 있다. 이 중에서 radical cation mechanism은 중합시간에 따른 분자

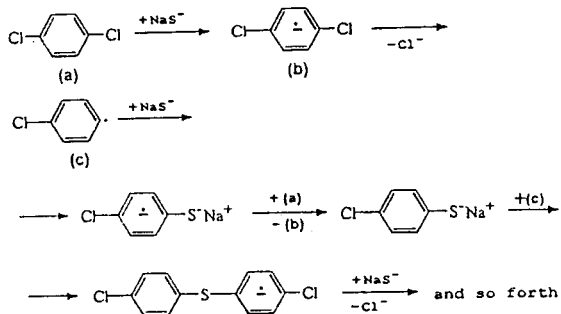
## 표 3. PPS 반응 Mechanism



Scheme 1. SnAr Mechanism for PPS Growth Step



Scheme 2. Radical-Cation Mechanism for PPS Growth



Scheme 3.  $S_{RN}1$  Mechanism for PPS Growth

량 증가 등 PPS 중합 반응의 현상학적 data들은 잘 설명해 주지만 Fahey 등의 실험 결과에 의하면 이 mechanism의 근본적 증거의 하나인 disulfide의 생성이 반응중 산소의 존재를 완전히 차단하였을 때는 관찰되지 않았다. 또 NMP를 사용하는 PPS의 반응 medium의 염기

성 조건하에서 radical cation이 존재할 수 있는가 하는 점에서도 의문시 되고 있다.  $S_{RN}1$ (radical anion intermediate) mechanism에 대해서는 반응 결과가 SnAr mechanism과 구별하기 힘들다, radical scavenger를 반응계 내에 넣었을 때 통상의  $S_{RN}1$  반응들이 inhibition을 일으키는데 반해 이러한 점이 관찰되지 않았다.

PPS의 중합 반응이 SnAr mechanism에 의해 진행되는 단계 반응이 addition-elimination step을 거쳐 진행함을 보여 주어야 한다. 이 문제에 대한 해답은 Ravindranath에 의해 시도되었는데, 그는 성장 단계의 PPS oligomer들이 개시 단계보다 빠른 반응 속도 상수들을 갖는다고 가정하고 단계반응들에 대해 수학적 model을 사용하여 고분자량의 PPS가 낮은 전환율에서도 생성됨을 처음으로 보여주었다. 이에 대한 실험적 증거는 Ito 등의 model reaction 실험에서 처음으로 얻어졌고, Fahey 등도 이점에 착안하여 model reaction에서 첫번째 반응 product가 생성되어 소멸함에 따라 두번째 반응 product의 농도가 증가되는 단계 반응 과정을 거침을 명확히 보여줌으로서 Lenz 등에 의해 처음 제안된  $S_NAr$  mechanism에 의해 PPS가 생성된다고 하였다. 또한 Fahey 등은 oligomer를 생성하는 많은 단계 반응들 및 이에 대한 속도 상수 값들과 수학적 model을 간략화한 lumping법에 의한 computer modeling을 통하여 DCB 단량체의 전환율에 따른 PPS의 분자량 증가 및  $M_w/M_n$  비로서 나타낸 분자량 분포가 실험치와 잘 일치함을 보임으로서 PPS의 중합 반응이 SnAr mechanism으로 진행됨을 재확인하였다.

다음으로 PPS의 중합 반응이 anion에 의한 SnAr mechanism으로 진행된다면 reactive sulfur가  $-SH$ ,  $-S^-$ ,  $-SNa$  등 어떠한 형태를 취하고 있는가 하는 의문이 생기는데 이에 대한 명확한 정체는 현재 증거가 되지 않고 있다. 다만 PPS 중합반응의 중요한 특징 중의 하나로서  $Na_2S \cdot xH_2O$  수화물을 NMP용매에서 DCB와 반응시킬 때에만 분자량 25,000 정도의 고분자량 PPS가 생성됨이 실험적으로 알려져 있는데, 이것은 NMP 용매가 PPS 중합에서 매우 중요한 역할을 하고 있음을 시사하고 있다. Fahey 등은 수화된  $Na_2S$ 를 고온에서 NMP에 용해하면 NMP ring이 가수분해적으로 개환되어 실험식  $Na_2S \cdot NMP \cdot H_2O$ 로 나타낼 수 있는 sodium 4-(n-methylamino)-butanoate (SMAB)와 NaSH 혼합물이 형성됨을 NMR 분석을 통하여 밝혔다. 이들에 의하면 SMAB와 NaSH는 재결정법으로 분리되지 않는 혼합물을 형성하며 SMAB를 NaSH와 따로 반응시키거나 NaSH, NaOH, NMP를 가열하여도 같은 SMAB-NaSH 동량의 혼합물을 얻을 수 있음을 보였다. 또 150 °C에서 SMAB-NaSH 혼합물의 NMP용액에 18-crown-6를 도입하고 conductance를 측정한 결과에 의하면 SMAB-

NaSH 혼합물에 있는  $Na^+$  이온이 18-crown-6와 solvent-separated ion-pair 형태로 존재함을 보였으므로 SMAB/NaSH 혼합물이 PPS 생성반응의 active nucleophile로 작용한다고 하였다.

이상 PPS의 중합 mechanism을 요약하면 radical (cation 혹은 anion) 보다는 NMP에 용해된 SMAB-NaSH 혼합물에 의한 anion이 initial intermediate로 작용하는 addition-elimination 단계 반응에 의한 SnAr mechanism에 의해 PPS의 중합 반응이 진행된다고 하는 실이 현재로는 유력하게 보인다.

### 3. PPS 수지의 제조공정

PPS 수지의 공업적인 합성방법은 앞에서 살펴본 바와 같이 원료 sodium sulfide와 DCB를 유기극성용매인 NMP 중에서 중축합 반응에 의하여 제조한다. 제조공정을 살펴보면 아래와 같이

- 탈수공정: 통상 결정수를 포함한 원료 형태인 sodium sulfide flake에서 결정수를 제거하는 단계
- 중합공정: 탈수된 sodium sulfide와 DCB의 중축합 반응 단계
- 분리공정: 중합반응에서 생성된 용매, 중합체 및 부산물로 생성된 소금을 주성분으로 하는 중합 slurry의 고체/액체 분리 단계
- 건조공정: 분리공정에서 분리시킨 고형성분에서 잔류 용매의 건조 단계
- 수세공정: 건조된 고형성분에서 부산물인 소금을 제거하는 수세, 건조 단계
- Curing공정: 중합체의 용융점도 및 분자량을 증가시키기 위한 열처리 단계로 이루어진 다단계 제조공정을 거쳐 최종 제품을 생산하게 된다. 이를 도표화 한 SKI의 PPS 제조공정은 그림 2과 같다.

### 4. 신규 합성법

#### 4.1 산화중합

##### 4.1.1 반응 개요

PPS의 산화중합은 먼저 thiophenol을 2량화시켜 disulfide화합물을 제조하고 이를 산화시켜 중합하는 방법이다. PPS의 합성은 단량체 산화단계와 중합반응 단계로 이루어지며, 산화의 방법으로는 전기산화, 산화제사용, Lewis산, 촉매 등을 이용하며, 중합반응에서는 sulfonium cation을 생성시키는 화학반응과 electrophilic 치환반응을 반복함으로써 PPS가 합성된다(표 4, 5).

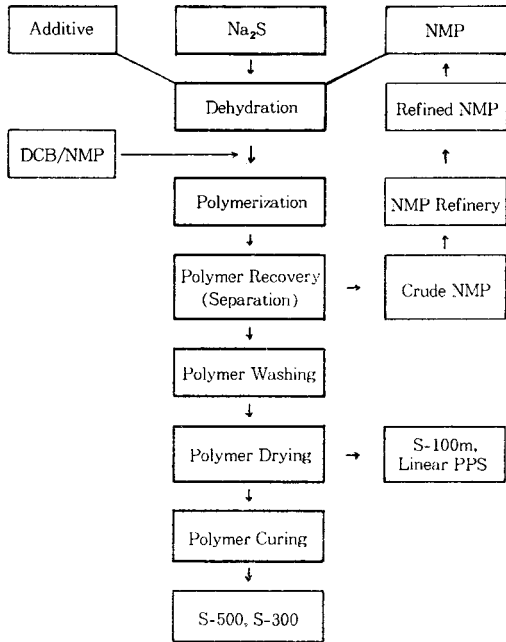
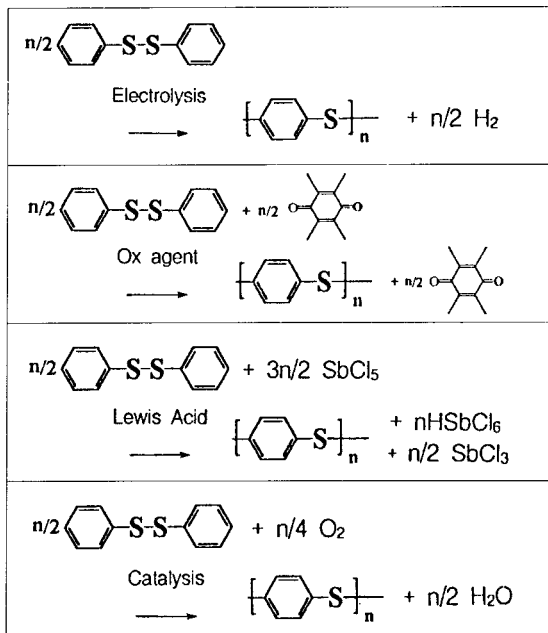


그림 2. PPS 제조공정.

표 4. 산화중합 반응식

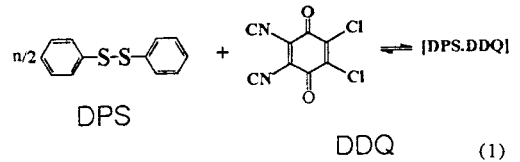


#### 4.2 초고분자량 PPS

용해성이 없는 전도성고분자[poly(phenylene), poly(phenylene vinylene) 등]의 합성이 중합반응시 용해성이 있는 precursor를 이용한다는 점에 착안하여 PPS 합

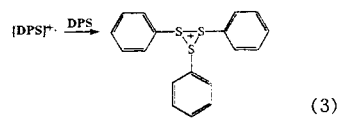
표 5. 산화중합 반응 Mechanism

1. Formation of charge transfer complex

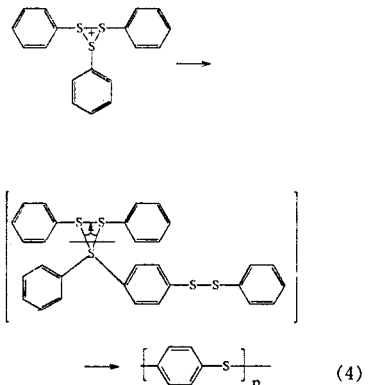


2. Oxidative Reaction A:  $[\text{DPS} \cdot \text{DDQ}] \rightarrow [\text{DPS}] \quad (2)$

3. Chemical Reaction A: (Formulation of sulfonium cation from cation radical)



4. Oxidative Reaction A: (Electrophilic substitution)



성에 응용한 내용이다. PPS의 경우 용매에 대한 용해성이 저하됨에 따라 분자쇄 성장이 중지되어서 분자량이 낮은 것으로 판단하여 sulfide결합 대신 sulfonium cation 결합을 갖도록 중합시킨 후 다시 sulfonium cation에서 sulfide결합으로 변환시키는 demethylation 단계를 거쳐 초고분자량(20만 이상) PPS 합성에 성공하였다. 반응 mechanism은 표 6과 같다.

#### 5. PPS수지의 향후 전망

PPS 수지는 수지 고유의 특성과 기계적물성이 잘 조합되어 전기전자분야, 자동차분야, 정밀산업분야, 일반산업분야 등에 폭 넓게 적용되고 있고, 기존 금속 특히 비철금속이 사용되어 왔던 제품을 경량화시키는 EP 수지

표 6. 초고분자량 PPS 반응 Mechanism

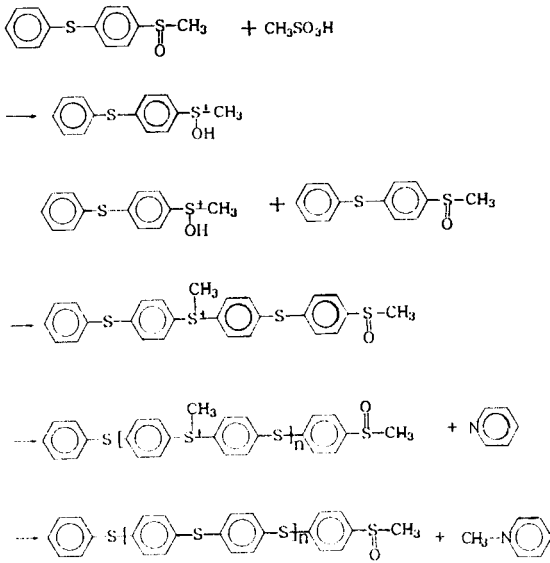


표 7. PPS 수지의 용도에 (사출성형품)

분 야	용 도 예
전기·전자	Connector, Switch, Socket, Motor 부품, VTR 부품, LDP 부품, IC 수지용, 전자렌지 부품 등
자 동 차	배기가스처리장치, Connector, 기화기 부품, Oil Pump, Brake 부품, Lamp 반사경, Radiator 부품, Halogen Lamp Holder 등
정 밀 기 계	카메라 부품, 시계 부품, 복사기 부품, Computer 부품 등
일 반 기 계	Pump, Valve, 유량계, 단열판, Pulley, Chemical 용 Fan 등

본래의 목적을 충족시키고 있으며, 최근 환경문제가 대두되면서 기존 고분자수지 특히 epoxy, phenol 수지 등의 열경화성 수지로 제조하였던 제품이 새로운 소재면에서도 각광받고 있어 더욱 활발한 대체 움직임이 일어나고 있다. 또한 중합기술의 발전으로 압출성형이 가능한 고분자량 PPS 수지가 생산됨에 따라 내열성과 내약품성이 고도로 요구되는 제품에도 적용되어가는 추세이다.

한편 PPS 수지의 또 다른 용도인 coating 분야에서도 기존 내열 coating 수지로 대표적인 불소수지 대신 coating 기술의 발전과 비용적인 장점으로 인하여 점차 PPS 수지로의 대체 또는 혼합 사용이 증가하는 추세이며, 현재에는 주방용기에 한정되어 있으나 향후에는 내열성, 내열수성, 내약품성(산, 알카리, 용제), 내부식성을 요구하는 산업용 분야에도 확산될 것으로 전망된다(표 7).

## 참 고 문 헌

1. U. S. Patent No. 3,354,129 (1967).
2. *J. Mat. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29(1), 83 (1989).
3. *Plastics (Japan)*, 42(1), 117(1992).
4. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, Inc., 1985.
5. *Polymer*, 23, 310 (1982).
6. *Tetrahed. Lett.*, 23(4), 373 (1982).
7. *Acta Cryst.*, C45, 121 (1989).
8. *Acta Cryst.*, C45, 1531(1989).
9. *Macromolecules*, 22, 930(1989).
10. *Macromolecules*, 25, 2698(1992).
11. *Macromolecules*, 24, 4033(1991).
12. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 67, 470(1992).
13. *Plastics (Japan)*, 45(2), 57(1994).
14. D. R. Fahey et. al., *Polym. Materials Sci. & Eng.*, 67, 468 (1992).
15. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, 58, 351 (1962).
16. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, 184, 779 (1983).
17. W. Koch, W. Risse, and W. Heitz, *Makromol. Chem., Supp.*, 12, 105 (1985).
18. J. K. Kim and J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7463 (1970).
19. V. Z. Annenkova et. al., *Vysokomol. Soed., Ser. B*, 28, 137 (1986).
20. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, 24, 4242 (1991).
21. K. Ravindranath, *Polymer*, 31, 2178 (1990).
22. M. M. Ito, M. Onda, S. Ona, and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1484(1990).